

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication 11-293089
n number :

(43)Date of 26.10.1999
publication of
application :

(51)Int.Cl.

C08L 63/00

C08K 3/00

C08K 3/34

C08K 5/54

H01L 23/29

H01L 23/31

(21)Applicati 10-104907
on number :

(71)Applicant SUMITOMO BAKELITE CO LTD
:

(22)Date of 15.04.1998
filing :

(72)Inventor : HIRATA AKIHIRO

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND FERROELECTRICS MEMORY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide epoxy resin compositions excellent in retention of ferroelectricity of ferroelectrics memory.

SOLUTION: A desired epoxy resin composition comprises (A) an epoxy resin; (B) a phenolic resin curing agent; (C) an inorganic filler; (D) a curing promoter; and (E) one or more members selected from a non-organosilicon compound type stress reducing agent and an organosilicon compound as the essential components, and has an amount of hydrogen gas generated after heating at 175°C for 90 minutes of not more than 20 nmol per gram of the total resin composition and, preferably an amount of hydrogen gas generated after heating of the non-organosilicon compound type stress reducing agent or the organosilicon compound at 175°C for 90 minutes of not more than 0.5 $\mu\mu\text{mol}$ per gram, and the compounding amount of the one or more members selected from a non-organosilicon compound type stress reducing agent and an organosilicon compound being not greater than 4.0 wt.% of the total resin composition. Ferroelectrics memory devices are sealed with this epoxy resin composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-293089

(43)公開日 平成11年(1999)10月26日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	B
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/34		3/34	
5/54		5/54	
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平10-104907	(71)出願人	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22)出願日	平成10年(1998)4月15日	(72)発明者	平田 明広 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及び強誘電体メモリー装置

(57)【要約】

【課題】 強誘電体メモリーの強誘電性保持性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)エポキシ樹脂、(B)フェノール樹脂硬化剤、(C)無機充填材、(D)硬化促進剤、及び(E)非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上を必須成分とし、175℃、90分加熱後の水素ガス発生量が全樹脂組成物1.0g当たり20ナノモル以下であり、好ましくは非有機珪素化合物系低応力剤、又は有機珪素化合物の175℃、90分加熱時の水素ガス発生量が1.0g当たり0.5マイクロモル以下であり、非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上のものの配合量が全樹脂組成物中4.0重量%以下である強誘電体メモリー封止用エポキシ樹脂組成物及びそれにより封止された強誘電体メモリー装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、及び(E) 非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上を必須成分とし、175℃、90分加熱時の水素ガス発生量が全樹脂組成物1.0g当たり20ナノモル以下であることを特徴とする強誘電体メモリ封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 非有機珪素化合物系低応力剤、又は有機珪素化合物の175℃、90分加熱時の水素ガス発生量が、1.0g当たり0.5マイクロモル以下である請求項1記載の強誘電体メモリ封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上のものの配合量が、全樹脂組成物中4.0重量%以下である請求項1、又は請求項2記載の強誘電体メモリ封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のエポキシ樹脂組成物を使用して強誘電体メモリーを封止してなることを特徴とする強誘電体メモリー装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガス発生量が極めて少なく、強誘電体メモリーの強誘電性保持性に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれにより封止した強誘電体メモリー装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチック封止されたメモリー半導体装置は高集積化が進み、メモリーセル素材に関しては強誘電体を用いた構造が効果的であるとされてきている。しかし、従来の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いてこれらの強誘電体メモリーを封止した場合、強誘電特性が保持できないという問題が発生した。従来の半導体封止材料から加熱時に極く少量の水素ガスが発生することが判明し、これまで問題視されなかったppm、ppb単位の水素ガスでも強誘電体メモリー素子においてはシリコンチップの保護膜を通過したこの極く少量の水素ガスが、強誘電体素子の強誘電特性を低下させてしまうことが判明し、ppm、ppb単位での水素ガス発生量でも新たな問題として注目されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、強誘電体メモリーの強誘電特性保持に優れた半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び強誘電体メモリー装置を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、これらの問題点に鑑みなされたものであり、半導体封止用材料の成形時及び後硬化時に発生する水素ガスを微量に抑えることにより強誘電体メモリーの強誘電特性を保持できるこ

とを見出し、特に有機珪素化合物に含まれるSiH基が水素ガス発生源であることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0005】即ち、本発明は、(A) エポキシ樹脂、(B) フェノール樹脂硬化剤、(C) 無機充填材、(D) 硬化促進剤、及び(E) 非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上を必須成分とし、175℃、90分加熱時の水素ガス発生量が全樹脂組成物1.0g当たり20ナノモル以下であることを特徴とする強誘電体メモリ封止用エポキシ樹脂組成物であり、好ましくは非有機珪素化合物系低応力剤、又は有機珪素化合物の175℃、90分加熱時の水素ガス発生量が1.0g当たり0.5マイクロモル以下であり、非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上のものの配合量が全樹脂組成物中4.0重量%以下である強誘電体メモリ封止用エポキシ樹脂組成物である。更には前記記載のエポキシ樹脂組成物を使用して強誘電体メモリーを封止してなることを特徴とする強誘電体メモリー装置である。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、エポキシ樹脂組成物を175℃にて90分加熱した時の総水素ガス発生量が1.0g当たり20ナノモル以下であり、特に水素ガスを発生する原因が有機珪素化合物であることを見出したものである。有機珪素化合物にはSiH基が含有されており、これが加熱等によって容易に水素ガスを発生させる。従って本発明では、非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上を必須成分とし、175℃、90分加熱後の水素ガス発生量が全樹脂組成物1.0g当たり20ナノモル以下であることを特徴とする強誘電体メモリ封止用エポキシ樹脂組成物であり、好ましくは非有機珪素化合物系低応力剤、又は有機珪素化合物の175℃、90分加熱した時の水素ガス発生量が1.0g当たり0.5マイクロモル以下であり、非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上のものの配合量が全樹脂組成物中4.0重量%以下であることを特徴としており、これを用いて封止した強誘電体メモリーは強誘電性保持性に優れている。強誘電体メモリーの強誘電性保持性を達成するためには各原料成分の水素ガス発生量を低く抑えることが肝要である。特に水素ガスを発生し易い原料成分としては有機珪素化合物が挙げられる。これらの原料成分はカップリング剤、低応力剤として封止用樹脂組成物に通常含有されている。これらの化合物にはSiH基が微量含まれており、これが加熱されるだけで容易に水素ガスを発生する要因となる。このSiH基は主にシラン化合物、シリコン系化合物の出発原料に不純物として残存している場合が多い。

【0007】非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物から選ばれた1種以上のものの配合量は、全樹脂組

成物中4.0重量%以下が好ましい。4.0重量%を越えると樹脂組成物からの水素ガス発生量が大きくなってしまい、好ましくない。

【0008】本発明に用いる非有機珪素化合物系低応力剤としては、アクリロニトリル系ゴム、ポリブタジエン系ゴム、ホリスチレン系ゴム等が挙げられ、175℃、90分加熱時の水素ガス発生量が1.0g当たり0.5マイクロモル以下であることが好ましい。0.5マイクロモルを越えると水素ガス発生量が大きくなり、封止された強誘電体メモリの強誘電性保持性が著しく低下してしまう。これら非有機珪素化合物系低応力剤の添加量としては、全樹脂組成物中に0.2～4.0重量%が好ましい。0.2重量%未満だと低応力効果が発揮されなくなるため好ましくなく、4.0重量%を越えると樹脂組成物の成形時の溶融粘度が高くなり、ワイヤースウィープやパッドシフトなどの成形不良が発生するため好ましくない。

【0009】本発明に用いる有機珪素化合物とはシランカップリング剤、シリコンオイル、シリコンゲル、シリコンゴムを指し、175℃、90分加熱時の水素ガス発生量が1.0g当たり0.5マイクロモル以下であることが好ましい。0.5マイクロモルを越えると水素ガス発生量が大きくなり、封止された強誘電体メモリの強誘電性保持性が著しく低下してしまう。

【0010】シランカップリング剤は、Si原子に置換している官能基としてはメトキシ基、エポキシ基、チオール基、水酸基、アミノ基、ウレイド基等が挙げられる。更にシランカップリング剤の他にアルミニウム系、チタン系カップリング剤などを併用して用いることも可能である。これらカップリング剤の添加量としては、全樹脂組成物中に0.2～2.0重量%が好ましい。0.2重量%未満だとカップリング効果が少なくなるため好ましくなく、2.0重量%を越えると成形品にバリ、油浮きなどの成形不良が発生して好ましくない。

【0011】シリコンオイルは、Si原子に置換している官能基としてはメトキシ基、フェニル基、エポキシ基、チオール基、水酸基、アミノ基、ウレイド基、ポリエチレンープロピレンエーテル基等が挙げられる。シリコンオイルの添加量は、全樹脂組成物中に0.3～4.0重量%が好ましい。0.3重量%未満だと低応力化の効果が少ないため好ましくなく、4.0重量%を越えると成形品にバリ、油浮きなどの成形不良が発生して好ましくない。

【0012】シリコンゴム、シリコンゲルは、Si原子に置換している官能基としてはメトキシ基、フェニル基、エポキシ基、チオール基、水酸基、アミノ基、ウレイド基、ポリエチレンープロピレンエーテル基等が挙げられる。シリコンゴム、シリコンゲルの添加量としては、全樹脂組成物中に0.3～4.0重量%が好ましい。0.3重量%未満だと低応力化の効果が少ないた

め好ましくなく、4.0重量%を越えると樹脂組成物の成形時の溶融粘度が高くなり、ワイヤースウィープやパッドシフトなどの成形不良が発生するため好ましくない。

【0013】本発明に用いるエポキシ樹脂としては、分子中にエポキシ基を含むモノマー、オリゴマー、ポリマーであり、特に限定しないが、例えばビフェニル型及びスチルベン型二官能エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、トリアジン核含有エポキシ樹脂、及びこれらの変性樹脂等が挙げられる。樹脂組成物の耐湿性向上のためには、塩素イオン、ナトリウムイオン等の不純物イオンが極力少ないことが、又良好な硬化性を得るためのエポキシ当量としては150～300が好ましい。

【0014】本発明に用いるフェノール樹脂硬化剤としては、分子中にフェノール性水酸基を含むモノマー、オリゴマー、ポリマーであり、特に限定しないが、例えばフェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、バラキシリレン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン樹脂、及びこれらの変性樹脂が挙げられる。樹脂組成物の良好な硬化性を得るための水酸基当量としては80～250程度が好ましい。

【0015】本発明に用いる無機充填材は、溶融シリカ粉末、球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、アルミナ等の中から選ばれる。特に溶融シリカ粉末が望ましい。又配合量については流動性低下による成形性不良が懸念されるために要求特性に合わせ適宜選択、調整して用いられる。

【0016】本発明に用いる硬化促進剤は、エポキシ基とフェノール性水酸基との反応を促進するものであれば良く、一般に封止用樹脂組成物に用いられているものでよい。代表的なものとしては、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリフェニルホスフィン、ベンジルジメチルアミン、2-メチルイミダゾール等が挙げられ、これらは単独でも併用してもよい。

【0017】本発明の樹脂組成物は、(A)～(E)の他、必要に応じて酸化アンチモン等の難燃剤、カーボンブラック等の着色剤、天然ワックス、合成ワックス等の離型剤等の種々の添加剤を適宜配合しても差し支えない。又、本発明の樹脂組成物は、(A)～(E)成分、及びその他の添加剤等をスーパーミキサー等の混合機を用いて十分に均一に混合した後、熱ロール、又はニーダー等の溶融混練機で混練し、冷却後粉碎して得られる。本発明の樹脂組成物を用いて、強誘電体メモリーを封止し、強誘電体メモリー装置を製造するには、トランスファーモールド、コンプレッションモールド、インジェクションモールド等の成形方法で硬化成形すればよい。

【0018】

【実施例】以下に本発明の実施例及び比較例を示し、具体的に説明する。

《実施例1》

下記組成物

・溶融球状シリカ粉末A (平均粒子径20 μ m、比表面積2.5m ² /g)	76.60重量部
・オークレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (軟化点62℃、エポキシ当量200g/eq)	14.00重量部
・フェノールノボラック樹脂 (軟化点87℃、水酸基当量104g/eq)	7.00重量部
・シランカップリング剤B	0.40重量部
・シリコンオイルD	1.00重量部
・1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7 (以下、DBUという)	0.20重量部
・カーボンブラック	0.30重量部
・カルナバワックス	0.50重量部

を常温でスーパーミキサーを用いて混合し、70～100℃で2軸ロールで混練し、冷却後粉碎して樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物を以下の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0019】《実施例2～5》表1の処方に従って配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表1に示す。《比較例1～5》表2の処方に従って配合し、実施例1と同様にして樹脂組成物を得、実施例1と同様にして評価した。結果を表2に示す。

【0020】なお使用したその他のエポキシ樹脂並びにシランカップリング剤、シリコンオイル及びシリコンゴム等の構造式及び175℃、90分加熱時の水素ガス発生量は次のとおりである。

・下記式(1)のエポキシ樹脂：軟化点62℃、エポキシ当量257g/eq

・シランカップリング剤B：下記式(2)、水素ガス発

生量；0.45マイクロモル/g

・シランカップリング剤C：下記式(2)、水素ガス発生量；15.00マイクロモル/g

・シリコンオイルD：下記式(3)、水素ガス発生量；0.40マイクロモル/gなお式(3)のl=3

0、m=5、n=20、p=40(いずれも平均値)

・シリコンオイルE：下記式(3)、水素ガス発生量；10.00マイクロモル/g

・シリコンゴム粉末F：水素ガス発生量；0.40マイクロモル/g

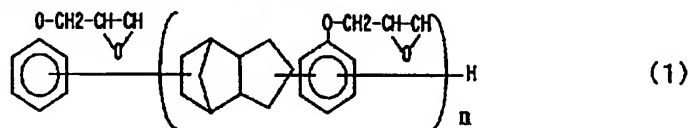
・シリコンゴム粉末G：水素ガス発生量；13.00マイクロモル/g

・アクリロニトリルブタジエンゴム粉末H(アクリロニトリル含有量25重量%)

水素ガス発生量；検出されず

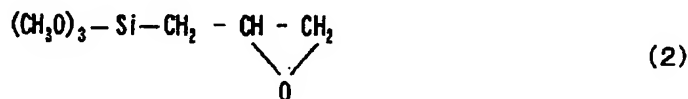
【0021】

【化1】



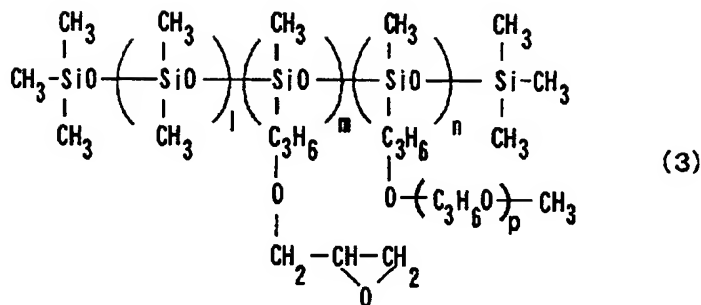
【0022】

【化2】



【0023】

【化3】



【0024】《評価方法》

・水素ガス発生量の測定方法：エポキシ樹脂組成物又は非有機珪素化合物系低応力剤、有機珪素化合物のサンプル約0.70g前後を精秤して密封されたガラス管内に入れてガラスウールプラグにて窒素ボンベ、測定器に接続した後に175℃にて90分加熱して窒素気流にて測定器へと発生ガスを誘導し、水素ガス量を測定した。測定器にはTRACE ANALYTICAL社製RGA 5 Process Gas Analyzerを用い、サンプル1.0g当たりの水素ガス発生モル数を求めた。

・スパイラルフロー：EMMI-I-66に準じた試験用金型を用い、金型温度175℃、注入圧力70kgf/cm²、硬化時間120秒でスパイラルフローを測定した。(単位cm)

・SOP型パッケージの作製：強誘電体メモリー素子を実装し、低圧トランスファー成形機を用いて175℃、圧力70kgf/cm²、硬化時間90秒で、ワイヤー流れ量、耐半田クラック性、及び半田耐湿性の試験用の16リードSOP型のパッケージ〔リードフレームは銅、寸法は6.0×13.5×厚さ4.0mm(以下、SOP型16Lパッケージという)〕を成形した。

【0025】・充填性：前記のSOP型16Lパッケージを成形した際、未充填部分の有無を肉眼で観察した。

・耐半田クラック性：前記のSOP型16Lパッケージ

を175℃、4時間で後硬化した。次に、85℃、相対湿度60%の恒温恒湿槽中で168時間吸湿処理を行い、更に240℃のIRリフロー炉で熱処理した。得られたパッケージについて、超音波探傷装置を用いて不良の有無を観察した。パッケージ内部の界面の剥離、及びクラックを不良とし、総数24個のパッケージに対する不良のパッケージの個数を求め、不良数/総数で表した。

・半田耐湿性試験：前記のSOP型16Lパッケージを175℃、4時間で後硬化した。次に、85℃、相対湿度60%の恒温恒湿槽中で168時間吸湿処理を行い、更に240℃のIRリフロー炉で熱処理した。その後、プレッシャークッカー試験(120℃、相対湿度100%)を行い、回路のオープン不良を測定した。総数24個のパッケージに対する不良のパッケージの個数から不良率を求め、不良率50%となった時間を平均寿命とした。(単位は時間)

・強誘電性保持性試験：前記のSOP型16Lパッケージを用いて回路の不良を測定した。総数24個のパッケージに対する不良のパッケージの個数を求め、不良数/総数で表した。更に175℃、4時間で後硬化したSOP型16Lパッケージに対しても同様の操作を実施した。

【0026】

【表1】

(6)

特開平11-293089

	実施例				
	1	2	3	4	5
《配合 (重量部)》					
熔融球状シリカ粉末A	76.60	76.60	81.10	81.00	80.90
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	14.00				
式(1)のエポキシ樹脂		15.00	11.00	10.60	10.60
フェノールノボラック樹脂	7.00	6.00	5.50	5.50	5.50
シランカップリング剤B	0.40	0.40	0.40	0.40	
シリコーンオイルD	1.00	1.00		0.50	
シリコーンゴム粉末F			1.00	0.50	
アクリロニトリルブタジエンゴム粉末H				0.50	2.00
DBU	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
カーボンブラック	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
カルナバワックス	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
《特性》					
スパイラルフロー (cm)	110	108	87	98	82
充填性	良好	良好	良好	良好	良好
耐半田クラック性	0/24	0/24	0/24	0/24	0/24
半田耐湿性 (時間)	>500	>500	>500	>500	>500
水素ガス発生量 (10^{-3} mol/g)	5.3	5.3	5.2	5.5	0.0
強誘電性保持性試験 (成形後)	0/24	0/24	0/24	0/24	0/24
強誘電性保持性試験 (後硬化後)	0/24	0/24	0/24	0/24	0/24

【0027】

【表2】

	比較例				
	1	2	3	4	5
《配合 (重量部)》					
熔融球状シリカ粉末A	76.50	76.50	76.50	76.50	72.00
o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂	14.00				
式(1)のエポキシ樹脂		15.00	15.00	15.00	15.00
フェノールノボラック樹脂	7.00	6.00	6.00	6.00	6.00
シランカップリング剤B			0.50		1.50
シランカップリング剤C	0.50	0.50		0.50	
シリコーンオイルD				0.50	2.00
シリコーンオイルE	0.50	0.50	0.50		
シリコーンゴム粉末F				0.50	2.00
シリコーンゴム粉末G	0.50	0.50	0.50		
アクリロニトリルブタジエンゴム粉末H					0.50
DBU	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
カーボンブラック	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
カルナバワックス	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
《特性》					
スパイラルフロー (cm)	109	110	108	99	102
充填性	良好	良好	良好	良好	良好
耐半田クラック性	0/24	0/24	0/24	0/24	3/24
半田耐湿性 (時間)	>500	>500	>500	>500	>500
水素ガス発生量 (10^{-3} mol/g)	183.5	180.2	114.5	75.8	22.6
強誘電性保持性試験 (成形後)	18/24	18/24	17/24	12/24	3/24
強誘電性保持性試験 (後硬化後)	21/24	22/24	20/24	14/24	8/24

【0028】

【発明の効果】本発明のエポキシ樹脂組成物は、加熱時の水素ガスの発生量が全樹脂組成物1.0g当たり20

ナノモル以下であるため、これにより封止された強誘電体メモリーは強誘電性保持性に優れており、IC、LSIの高信頼性要求に対して広範囲に適用できる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01L 23/31

識別記号

FI